



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Pat ntschrift  
⑩ DE 197 21 080 C 1

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup> R.W.  
**G 21 C 3/07**  
G 21 C 3/20  
G 21 C 3/324  
G 21 C 13/087

②① Aktenzeichen: 197 21 080.5-33  
②② Anmeldetag: 20. 5. 97  
④③ Offenlegungstag: -  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 1. 10. 98

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:  
Siemens AG, 80333 München, DE

⑦② Erfinder:  
Henzel, Norbert, Dr., 91058 Erlangen, DE; Stellwag,  
Bernhard, Dr., 90482 Nürnberg, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

DE 33 05 730 A1  
DE 30 38 366 A1  
DE 28 25 371 A1  
GB 20 09 622  
GB 20 09 621  
US 52 65 137  
EP 6 14 195 A1

KIM, Young-Jin, und ANDRESEN, Peter L.:  
Application of Insulated Protective Coatings  
for Reduction of Corrosion Potential in High  
Temperature Water, In: Corrosion 96, The NACE  
International Annual Conference and Exposition,  
Paper No. 105, ed. NACE International, Conferences  
Division, Houston, Texas, USA;

⑤④ Verfahren zum Überdecken eines Bauteiles mit einer korrosionshemmenden Fremdoxidschicht und mit einer  
solchen Fremdoxidschicht überdecktes Bauteil

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Überdecken ei-  
nes Bauteiles, das insbesondere Teil einer kerntechni-  
schen Anlage ist, mit einer korrosionshemmenden  
Fremdoxidschicht aus einem Oxid eines Metalls der vier-  
ten Nebengruppe und ein überdecktes Bauteil. Es ist vor-  
gesehen, daß das Material, aus dem das Bauteil besteht,  
im Bereich der Oberfläche des Bauteils oxidiert wird, und  
daß auf die so gebildete Eigenoxidschicht die korrosions-  
hemmende Fremdoxidschicht aus dem Oxid des Metalls  
der vierten Nebengruppe aufgebracht wird. Das Bauteil  
zeichnet sich dadurch aus, daß die korrosionshemmende  
Fremdoxidschicht auf einer durch gezielte Oxidation des  
Materials, aus dem das Bauteil besteht, gebildeten Eigen-  
oxidschicht angeordnet ist.

DE 197 21 080 C 1

DE 197 21 080 C 1

## Beschreibung

Verfahren zum Überdecken eines Bauteiles mit einer korrosionshemmenden Fremdoxidschicht und mit einer solchen Fremdoxidschicht überdecktes Bauteil

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Überdecken eines Bauteiles, das insbesondere Teil einer kerntechnischen Anlage, insbesondere eines Siedewasserreaktors, ist, mit einer korrosionshemmenden Fremdoxidschicht aus einem Oxid eines Metalls der vierten Nebengruppe, insbesondere aus Zirkoniumoxid und/oder Titanoxid.

Die Erfindung betrifft darüber hinaus auch ein Bauteil, das insbesondere Teil einer kerntechnischen Anlage, insbesondere eines Siedewasserreaktors, ist, das aus einem Material besteht, das mit einer korrosionshemmenden Fremdoxidschicht aus einem Oxid eines Metalls der vierten Nebengruppe, insbesondere aus Zirkoniumoxid und/oder Titanoxid, überdeckt ist.

Durch eine solche korrosionshemmende Fremdoxidschicht wird besonders die Spannungsrißkorrosion bei Metallkomponenten, die sich in Wasser hoher Temperatur befinden, deutlich vermindert. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Anwesenheit eines solchen elektrisch isolierenden Überzugs auf der Oberfläche der Metallkomponenten die Sauerstoffdiffusion zur Metalloberfläche hemmt und dadurch das Korrosionspotential in der negativen Richtung verschiebt. Dazu muß weder Wasserstoff zugegeben werden noch muß ein Katalysator vorhanden sein.

Aus der DE 33 05 730 A1 ist ein Verfahren zum Oberflächenbehandeln von Fertigteilen bekannt, die insbesondere Teile eines Kernreaktorbrennelementes sind. Dabei wird durch Zugabe eines Oxidationsmittels aus dem Material des Fertigteils eine weitestgehend wasserstoffundurchlässige Oberflächenschicht aus Oxid ausgebildet. Diese Schicht verhindert einen weitergehenden Korrosionsangriff. Die gebildete Oxidschicht ist keine Fremdoxidschicht.

Ein Verfahren, mit dem eine korrosionshemmende Fremdoxidschicht hergestellt wird, ist aus dem Paper No. 105 zu Corrosion 96, Kim und Andresen, "Application of insulated protective coatings for reduction of corrosion potential in high temperature water", bekannt. Dort wird davon ausgegangen, daß in der Regel die korrosionshemmende Fremdoxidschicht auf die Metalloberfläche des Bauteils aufgebracht wird. Auf Seite 105/5 wird ausgeführt, daß eine Zirkoniumoxidschicht auch auf einer bereits oxidierten Oberfläche des Bauteils aufgebracht werden kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Überdecken eines Bauteiles und ein Bauteil anzugeben, wobei die korrosionshemmende Fremdoxidschicht einfach und zuverlässig zu bilden bzw. gebildet ist.

Die Aufgabe, ein geeignetes Verfahren anzugeben, wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß das Material, aus dem das Bauteil besteht, im Bereich der Oberfläche des Bauteils oxidiert wird, und daß auf die so gebildete Eigenoxidschicht die korrosionshemmende Fremdoxidschicht aufgebracht wird.

Dabei kommt es im wesentlichen darauf an, daß das Material des Bauteils im Bereich der Oberfläche gezielt oxidiert wird, bevor die korrosionshemmende Fremdoxidschicht aufgebracht wird. Es werden also stets zwei Verfahrensschritte durchgeführt. Es hat sich nämlich überraschenderweise herausgestellt, daß es nicht nur möglich ist, die korrosionshemmende Fremdoxidschicht auf eine oxidierte Oberfläche aufzubringen, sondern daß die korrosionshemmende Fremdoxidschicht auf einer gezielt vollständig oxidierten Oberfläche sogar besser haftet als auf einer nicht oxidierten Metalloberfläche.

Mit dem Verfahren nach der Erfindung wird für einen

Fachmann überraschend der Vorteil erzielt, daß die korrosionshemmende Fremdoxidschicht lückenlos mit einfachen Mitteln auf das Bauteil aufgebracht werden kann. Darüber hinaus wird der Vorteil erzielt, daß die korrosionshemmende Fremdoxidschicht überall die gleichen Eigenschaft hat, da die Oberfläche, auf die sie aufgebracht wird, überall in gleicher Weise mit einem Oxid des Bauteilmaterials bedeckt ist.

Beispielsweise wird das Bauteil in einem Autoklaven oxidiert und beschichtet. Damit wird der Vorteil erzielt, daß die Oxidation und auch die Beschichtung in einer definierten Umgebung erfolgen. Man erhält vorteilhafterweise eine gleichmäßig dicke Schicht aus dem Oxid des Behältermaterials und/oder aus dem korrosionshemmenden fremden Oxid.

Das Bauteil kann auch im eingebauten Zustand oxidiert und beschichtet werden.

Beispielsweise wird das Bauteil nach der Oxidation seines Materials im Oberflächenbereich mit einer wässrigen Lösung einer organischen Komplexverbindung des Zirkoniums und/oder des Titans in Kontakt gebracht, die  $10^{-5}$  bis  $10^{-3}$  mol/l Zirkonium und/oder Titan enthält, zur Bildung einer Schicht aus Zirkoniumoxid und/oder Titanoxid als korrosionshemmende Fremdoxidschicht, die bis zu 1 µm dick ist.

Dabei wird durch hydrothermale Zersetzung des Komplexes bei einer Temperatur, die größer als 200°C ist, mit möglichst wenig Zirkonium oder Titan eine ausreichende Fremdoxidschicht gebildet.

Eine besonders geeignete organische Komplexverbindung ist eine Komplexverbindung des Zirkoniums und/oder des Titans mit EDTA oder mit EDTA und Acetylaceton.

An die Stelle von Zirkonium oder Titan können auch ein anderes Metall der vierten Nebengruppe oder eine Mischung aus Metallen dieser Nebengruppe treten.

Das Bauteil besteht beispielsweise aus austenitischem Stahl. Dort ist das Verfahren besonders gut einsetzbar.

Die Aufgabe, ein Bauteil anzugeben, das mit einer korrosionshemmenden Fremdoxidschicht überdeckt ist, wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß die korrosionshemmende Fremdoxidschicht auf einer durch gezielte Oxidation des Materials im Bereich der Oberfläche des Bauteils gebildeten Eigenoxidschicht angeordnet ist.

Ein solches Bauteil weist eine gleichmäßig dicke und besonders gut haftende korrosionshemmende Fremdoxidschicht auf, die es vor Spannungsrißkorrosion schützt.

Die korrosionshemmende Fremdoxidschicht besteht beispielsweise aus Zirkoniumoxid und/oder Titanoxid und ist bis zu 1 µm dick. Eine solche Schicht gewährleistet einen guten Schutz.

Das Bauteil besteht beispielsweise aus austenitischem Stahl, der häufig in Siedewasserreaktoren verwendet wird. Auf austenitischem Stahl haften die Oxidschichten zuverlässig. Eine gute Haftung ist aber auch auf anderen Stählen gewährleistet.

Mit dem Verfahren und mit dem Bauteil nach der Erfindung wird insbesondere der Vorteil erzielt, daß ein Schutz vor Spannungsrißkorrosion zuverlässig gewährleistet ist.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Überdecken eines Bauteiles, das insbesondere Teil einer kerntechnischen Anlage, insbesondere eines Siedewasserreaktors, ist, mit einer korrosionshemmenden Fremdoxidschicht aus einem Oxid eines Metalls der vierten Nebengruppe, insbesondere aus Zirkoniumoxid und/oder Titanoxid, dadurch gekennzeichnet, daß das Material, aus dem das Bauteil besteht, im Bereich der Oberfläche des Bauteils oxidiert wird, bevor die korrosionshemmende Fremdoxidschicht aufgebracht wird.

diert wird, und daß auf die so gebildete Eigenoxidschicht die korrosionshemmende Fremdoxidschicht aufgebracht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bauteil in einem Autoklaven oxidiert und beschichtet wird. 5

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bauteil nach der Oxidation seines Materials im Oberflächenbereich mit einer wässrigen Lösung einer organischen Komplexverbindung des Zirkoniums und/oder des Titans in Kontakt gebracht wird, die  $10^{-5}$  bis  $10^{-3}$  mol/l Zirkonium und/oder Titan enthält, zur Bildung einer Schicht aus Zirkoniumoxid und/oder Titanoxid als korrosionshemmende Fremdoxidschicht, die bis zu 1 µm dick ist. 10 15

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Komplexverbindung eine Komplexverbindung des Zirkoniums und/oder des Titans mit EDTA oder mit EDTA und Acetylaceton ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Bauteil aus austenitischem Stahl besteht. 20

6. Bauteil, das insbesondere Teil einer kerntechnischen Anlage, insbesondere eines Siedewasserreaktors, ist, das aus einem Material besteht, das mit einer korrosionshemmenden Fremdoxidschicht aus einem Oxid eines Metalls der vierten Nebengruppe, insbesondere aus Zirkoniumoxid und/oder Titanoxid überdeckt ist, dadurch gekennzeichnet, daß die korrosionshemmende Fremdoxidschicht auf einer durch gezielte Oxidation des Materials im Bereich der Oberfläche des Bauteils gebildeten Eigenoxidschicht angeordnet ist. 25 30

7. Bauteil nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die korrosionshemmende Fremdoxidschicht aus Zirkoniumoxid und/oder Titanoxid besteht und bis zu 1 µm dick ist. 35

8. Bauteil nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Bauteil aus austenitischem Stahl besteht. 40

40)

45

50

55

60

65

- Leerseite -